

## 解説

## エキシマレーザを用いた巨大結晶粒 Si 薄膜の形成

松村 正 清

東京工業大学工学部電気電子工学科 ㊟ 152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12

(2000 年 3 月 28 日受理)

## Preparation of Ultra-Large Grain Silicon Thin-Films by Excimer-Laser

Masakiyo MATSUMURA

Department of Electronics and Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology  
2-12 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8550

(Received March 28, 2000)

Advanced excimer-laser-annealing (ELA) technologies of Si thin films on glass have been reviewed. ELA-induced lateral grain growth seems attractive from an application view point since grains more than several microns in length can be grown by single shot of an excimer-laser light pulse. There are two technological ways for enhancing lateral growth kinetics. The one is introduction of non-uniform light intensity on the sample surface. Different values of thermal energy density stored in the molten Si film results in its solidification time delay along the sample surface, which triggers the long lateral grain growth. The other is an application of a non-uniform sample structure, which causes a non-uniform heat removal rate, resulting in the solidification time delay. An underlayer plays also very important role in ELA. By using organic SOG as the underlayer, grains more than 20 microns in length could be grown, and by using porous silica the grain size became more than 0.1 mm. These lateral growth technologies seem applicable not only to thin-film transistors but also to solar cells.

## 1. は じ め に

Si の単結晶薄膜を絶縁性基板上に形成する (SOI: Silicon on Insulator) 試みは、20 年程前のグラフォエピタキシ<sup>1)</sup>に遡ることができる。以来、様々な SOI 形成法が検討されてきたが<sup>2)</sup>、(1) 応用対象を見失ったこと、(2) 長時間にわたって Si 膜が熔融状態に晒されるために基板からの汚染が避けられなかったこと、さらには (3) 処理時間が長かったことなどが原因して、80 年代後半以降にはほとんど進歩が見られない。

一方、90 年代になって液晶を用いた平板ディスプレイが普及した。この液晶ディスプレイでは、透明なガラス板上に堆積した半導体薄膜を活性層に用いた薄膜トランジスタ (TFT: Thin-Film Transistor)<sup>3)</sup>のマトリクスによって、液晶の一個々々の画素を独立に駆動する。半導体薄膜には、300℃ 程度の基板温度でプラズマ CVD 法<sup>4)</sup>

によって成膜した非晶質 Si (a-Si) を用いる。この a-Si 薄膜は、原子の配列に周期性がないために超大面积ガラス基板上に優れた再現性と均一性をもって成膜できるという得難い特徴を持つ半面、半導体物性が極めて悪い。このため、液晶ディスプレイの一層の高画質化 (超高画素密度化、超多画素数化、高速化) と低廉化を目指して、けた違いに性能が優れた TFT が必要になった。また、携帯機器用の小型液晶ディスプレイが急展開の兆しを見せているが、この用途には全てをコンパクトに纏めることが要求される。ディスプレイの制御用周辺回路をガラス基板上に集積する必要性が極めて高いので、超高性能の TFT が求められている。これらの結果、多結晶や単結晶の Si 薄膜を活性層に用いる TFT が注目を集めるようになった。

80 年代以降にはレーザにも大きな進歩があった。パルス発振のエキシマレーザ (Excimer-Laser)<sup>5)</sup>が出現して、従来の Ar イオンレーザ等に比べて数桁も大きな光電力を取り扱えるようになった。エキシマレーザを用いれば、

E-mail: matumura@pe.titech.ac.jp

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

100 ns 程度の極短時間内に大面積の Si 薄膜を熔融・再結晶化できるので、基板からの汚染と生産性の問題とが一気に解消できる可能性がある。このようにシーズとニーズとの一致により、Si の結晶性薄膜を形成する技術は 90 年代に新しい発展段階に入った。

本稿では、液晶ディスプレイ応用を目指したエキシマレーザ熔融・再結晶化 (ELA: Excimer-Laser Annealing) 法<sup>9</sup>について、われわれの研究成果を中心に紹介する。なおこれら研究は、さまざまな信号処理機能をガラス基板上に実現する (システム・オン・パネル: System-on-Panel) ことを究極の目的としているから、20 年前に夢見た SOI 技術の再展開につながる可能性も秘めている。また、大粒径の Si 薄膜形成技術は、多結晶 Si 太陽電池のキープロセスでもある。ELA 法は、この 21 世紀の重要技術にも大きな影響を与える可能性がある。

## 2. エキシマレーザの特徴

### 2.1 エキシマレーザの概要

Xe などの希ガス原子は不活性であって、それらの原子同士はほとんど反応しない。しかし、一方の原子を強く励起すると強い相互作用が発生して、Xe<sub>2</sub> のような分子になる。この状態の分子をエキシマ (excimer=excited dimer) と呼ぶ。エキシマは高い内部エネルギーを持ち、しかも安定性が十分ではないので、容易に元の単原子に分かれて、その際に過剰エネルギーを短波長光として一気に解放する。この光 (誘導) 放出現象を利用したエキシマレーザは、1970 年に発振に成功した。F などのハロゲン原子と希ガスとを組み合わせた発振は、1975 年に初めて実現された。そして、この希ガス-ハロゲンの組み合わせを用いて、放電現象によって励起する実用的なエキシマレーザは、1976 年に開発され、80 年代に製品化された。

典型的なエキシマレーザの特性を Table 1 に示す。約 380 nm 以下の短波長領域では Si の光吸収係数が極めて大きいので、表に示すどのレーザ光も Si 薄膜の表面近傍で吸収される。また光パルス幅にも大きな相違はみられない。このため、どのエキシマレーザを用いても、Si

の熔融・再結晶化現象自体には大きな相違は生じない。しかし、低温で堆積した Si 膜中に残留しやすい Si-H 結合は、その結合エネルギーが 3.4 eV (波長に換算すると 360 nm) 程度であるので、フォトンエネルギーが最も小さい XeF レーザ光はこの結合を光学的効果のみでは切断しないという特徴を持つ。また XeF レーザ光はガラスを透過できる。KrF レーザと XeCl レーザは高出力が得やすく、特に XeCl レーザは高価な希ガスの消耗が少ないので量産装置に適すると言われる。ArF レーザ光は、フォトンのエネルギーが大きいので、窒化 Si 膜をも加熱できる。Table 1 に示した以外にも、更に短い (或いは長い) 波長領域で発振するエキシマレーザもある。しかし、空気により減衰すること、石英を透過しないこと、あるいは Si の吸収係数が急激に小さくなることなどのために、Si の熔融・再結晶化には適さない。

### 2.2 熔融・再結晶化法におけるエキシマレーザの利点

80 年代に研究されたレーザ熔融・再結晶化では、絶縁膜上の Si 薄膜に波長が 500 nm 程度の連続発振の Ar イオンレーザ光を照射して、Si 薄膜を熔融した。レーザビームを走査することにより加熱領域をゆっくりと移動させれば、熔融領域が順次結晶化する。この方法には、熔融時間が ms 程度と長いために基板からの汚染が生じる、光強度が弱いために熔融できる領域幅が数十  $\mu\text{m}$  と狭くなり、結果として膜内温度分布に配慮を要する、などの問題があった。一方、エキシマレーザの典型的な出力光エネルギーは数百 mJ/shot で、パルス幅は数十 ns である。電力に換算すると 10 MW 以上と Ar イオンレーザ等に比べて 7 桁も大きい。Si 薄膜の熔融には数百 mJ/cm<sup>2</sup> の照射エネルギー密度<sup>1</sup>で十分である。エキシマレーザを用いれば、1 cm<sup>2</sup> 以上の大面積の Si 薄膜を一度に熔融・再結晶化できるので、量産性に優れるだけでなく、面内にわたって均一な温度が比較的容易に得られる。また、100 ns 程度の極短時間内に Si 薄膜の熔融・結晶化が終了するから、ガラス基板を使えるだけでなく、基板からの汚染も少ない。これらの特長が Si 薄膜のレーザ熔融・結晶化法を復活させた主因である。

ガラス基板上の Si 薄膜の ELA は、80 年代の中頃に始まった<sup>9</sup>。しかし、数十 ns 程度の極短時間内に現れる熔融・再結晶化現象は、普通に観測される準静的な現象とはかなり異なっていたために、現象の理解に手間取った<sup>9</sup>。また、レーザ自体も幼稚であった。最近になって、物理現象の解明と並行して装置の改善がすすんだ結果、この熔融・再結晶化法は微小結晶粒径 Si 薄膜の量産技術にまで精密化された。

Table 1 Typical Excimer Lasers and their important features.

Laser	ArF	KrF	XeCl	XeF
Wavelength (nm)	193	248	308	351
Photon	6.2	4.9	3.9	3.5
Energy (eV)				
Advantage	ELA for SiN <sub>x</sub>	High power	Long gas-life	Transmittable through glass

### 3. Si 膜の極短時間再結晶化過程

物質には、液相、気相、固相の3つの相がある。固相は結晶相と非晶質相とに分かれる。多くの物質は、Fig. 1に示すように、この液相、結晶相および非晶質相の間を、熱（いわゆる潜熱）を介して以下のように遷移できる。

マクロな溶解・結晶化現象は、結晶内原子が周囲原子の強い束縛から逃れて自由になる現象（結晶相→液相遷移）と、これとは逆に自由な原子が結晶表面に束縛される現象（液相→結晶相遷移）というミクロな2現象の差し引きとして現れる。溶解・結晶化（液相↔結晶相遷移）の速度は温度  $T$  に依存し、融点 ( $T_m$ ) ではゼロである。しかし、結晶核が何処にも存在しなければ周囲原子による束縛は生じないから、 $T < T_m$  になっても結晶相への遷移は起こらない。この場合は、最終的には原子のランダム運動が消失した液体、即ち非晶質相になる（液相→非晶質相遷移）。一方、結晶核の発生は偶然に数個の原子が集まって相互に強く結びつくことに原因する。 $T = T_m$  では結晶核が熱的に壊れる現象がこの逆の現象とバランスするので、結晶核の正味の発生はない。 $T < T_m$  になるとバランスが崩れて、結晶核がランダムに発生する。この液相内のランダム核発生の速度は、降温に伴って指数関数的に急増する。また、非晶質相では、原子は適量の熱エネルギーを貰えば、近隣原子が作るポテンシャルエネルギーの低い場所に逐次移動できるから、結晶化する（非晶質相→結晶相遷移）。また、原子の貰う熱エネルギーがさらに大きいと一気に周囲の束縛を逃れることができるので溶ける（非晶質相→液相遷移）。

Si の ELA 法では、普通は 100 ns 程度の極短時間内で

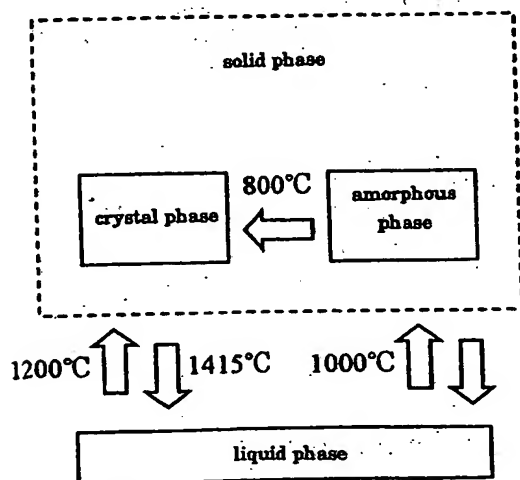


Fig. 1 Important phase transitions for ELA.

完了する。このような極短時間内では、非晶質相から液相への遷移温度は約 1000°C と結晶相からの遷移温度（融点）に比べて 400°C 程度も低い。また、非晶質相から結晶相への遷移温度は 800°C 程度である。液体内部での結晶核発生は温度が約 1200°C を下回ると急激に起きると言われる。

#### 3.1 膜厚方向の結晶成長機構

Si 膜が吸収した光エネルギーは熱エネルギーとなって、短時間内に膜内から流失する。これはエキシマレーザ溶解・再結晶化法が耐熱性のないガラスやプラスチックを基板として利用できることにつながるが、同時に、極短時間に Si 膜が結晶化することを意味する。ガラス基板上の a-Si 膜を ELA した場合について、上述のミクロな現象が特徴的ないくつかの光強度  $I$  においてどのように起こるか、Fig. 2 に概念的に示す。

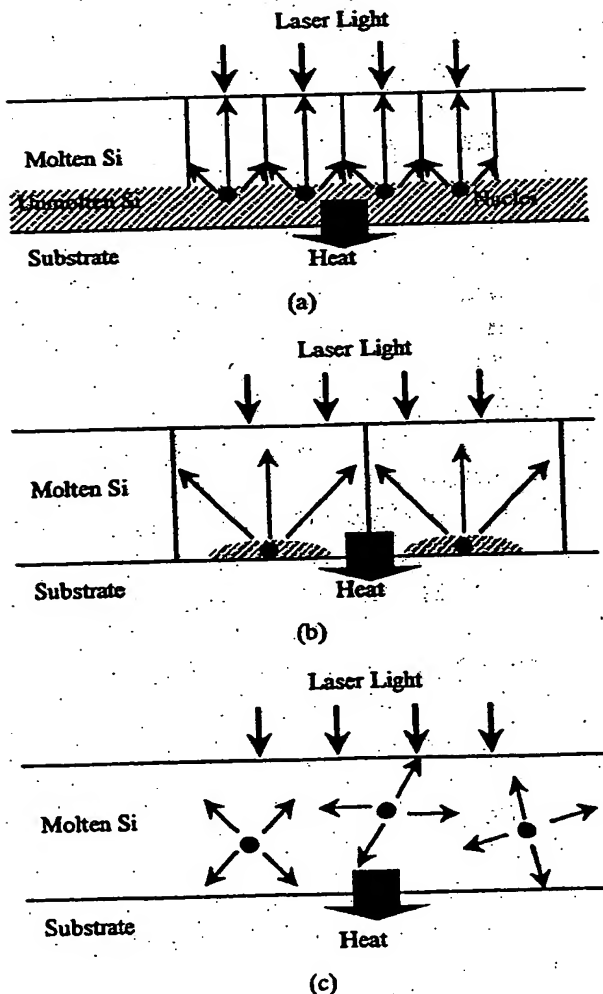


Fig. 2 Schematics of Si-ELA. (a) Partially melting, (b) Just before "completely melting", (c) After "completely melting".

図 (a) は、 $I_0$  が低くて Si 膜の一部が非熔融状態に留まる場合である。レーザー光が膜表面付近で吸収されるので、膜表面付近が熔融する。固液界面直下の非熔融 a-Si 領域内では、昇温に伴って原子が活発に熱運動できるので、非晶質相→結晶相遷移がランダムに生じる（結晶核発生）。上部の熔融領域では、 $T < T_m$  になると、この結晶核を種として液相→結晶相遷移が連続的に起こり、固液界面が表面方向と横方向に広がる。即ち結晶が成長する。しかし結晶粒は成長途中に隣の結晶粒とぶつかるので、横方向には余り広がれない。このため、熔融領域は直径が 100 nm 程度の微小結晶粒で埋め尽くされる。

$I_0$  が増すにつれて、熔融領域が厚くなり、非熔融領域が薄くなる。膜が完全に熔融する直前の状態では、図 (b) に示すように、非熔融領域が基板界面付近に斑点状に残る。非晶質であるガラス基板には結晶核が元々ないので、結晶核の密度が急減する。結晶粒同士の衝突が少なくなる結果、結晶粒は急激に大きくなって、1  $\mu\text{m}$  程度の結晶粒も散見されるようになる。

$I_0$  をさらに増すと、Si 薄膜が完全に熔融する。結晶成長を促す結晶核がどこにも存在しないので、 $T < T_m$  となっても結晶化は始まらない。膜からの熱損失は相変わらず急激であるから、 $T$  が  $T_m$  を大きく下回る熔融状態（過冷却（Super cooling）状態）が生じる。 $T$  が 1200°C 程度まで下がると、図 (c) に示すように、高密度に結晶核が爆発的に発生し、この結晶核を種にして結晶化が一気に進む。このために、Si 膜は径が数十 nm の微小な結晶粒で埋め尽くされる。

Si 膜内温度  $T$  の時間変化を概念的に Fig. 3 に示す。強い過冷却状態になって結晶核が発生すると、結晶化が一気に進むので、大量の潜熱が放出される。この結果、 $T$  は一旦上昇する。そして結晶化が完了すると、 $T$  は再び降下し始める。なお、Si 膜が薄い場合には、過冷却状態における降温速度が速い。Si 原子は結晶核を作る時間的余裕なしに熱エネルギーを失うので、原子配置は熔融状態のまま（無秩序のまま）で凍結される。即ち、液相→非晶質相遷移が起こり、Si 膜は非晶質となる。

このようなミクロな現象の結果として、 $I_0$  と結晶粒径の関係は Fig. 4 のようになる。 $I_0$  の増加に伴って結晶粒は大きくなるが、膜が完全に熔融すると同時に、結晶粒は一気に極めて小さくなってしまう（膜が薄い場合には非晶質になる）。得られる結晶粒径の大きさは高々 1  $\mu\text{m}$  程度である。また、このような比較的大きな結晶粒が得られる  $I_0$  の範囲は狭い。

エキシマレーザーには、パルスごとに数%の光強度揺らぎがある。適度の性能（＝結晶粒径）を有する TFT を高い均一性と再現性で実現するには、この揺らぎを抑え

ることが極めて重要である。また、レーザー光を照射して a-Si 膜を結晶化した場合と、結晶化した Si 膜にレーザー光を再度照射して再結晶化した場合とでは、結晶化過程が異なるので、同一照射エネルギー密度であっても膜質が微妙に違う。このことも TFT 特性に反映する。普通は、試料移動とレーザー照射を繰り返す方法が採られるので、照射が重なった部分と重ならなかった部分とで膜質に周期的な変化が現れてしまう。そこで、レーザービーム内に光強度分布を故意に作って、しかも試料を少しずつ移動する。同一個所が多数回、様々なエネルギー密度で照射されるので、均一性は増すが、同時に生産性は下がる。

### 3.2 準静的機構への接近による大粒径化

結晶化の時間を引き延ばして準静的過程に近づける

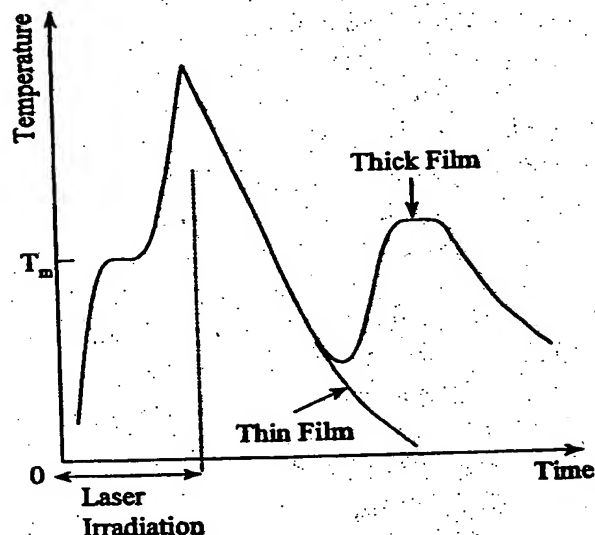


Fig. 3 Schematics of time-dependent temperature when the Si thin-film is completely molten by ELA. Solid curve: thick Si film. Dotted curve: thin Si film.

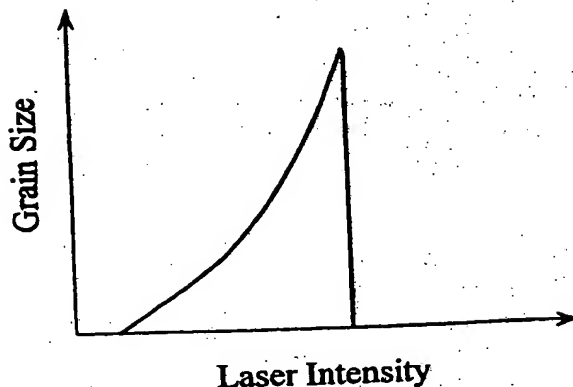


Fig. 4 Schematics of average grain size as a function of laser light intensity.

と、結晶核がランダムに形成される時間の間隔が広がるので、結晶が大きく成長できる。さらに、強い過冷却状態に達する以前に結晶核が生じるので、結晶核内の原子は激しく熱運動できる。結晶核同士の衝突が起きても、優勢な結晶核が劣勢な結晶核を侵食するので、結晶成長は容易には停止しない。これらの結果、結晶化過程を準静的に近づけるほど、結晶粒径は大きくなる。この具体的方法を Fig. 5 にまとめて示す。

図 (a) に示すように基板を加熱して熱流失を抑える基板加熱法<sup>9)</sup>は、簡便ではあるが、ガラスの耐熱温度が 600℃ 程度と低いので、効果には限界がある。図 (b) に示すデュアルビーム法<sup>10)</sup>では、Si/絶縁薄膜/光吸収薄膜/基板という 4 層構造の試料を両面から照射する。基板側から照射されたレーザー光によって光吸収薄膜が高温に過熱される。絶縁性薄膜に加わる温度勾配が小さくなるので、Si 膜内に蓄えられた熱エネルギーの流出速度が下がる。図 (c) に示すダブルパルス法<sup>10)</sup>では、適当な間隔を有する 2 発の光パルスを用いる。第一のパルスによる熱エネルギーが Si/基板界面付近に流出した瞬間

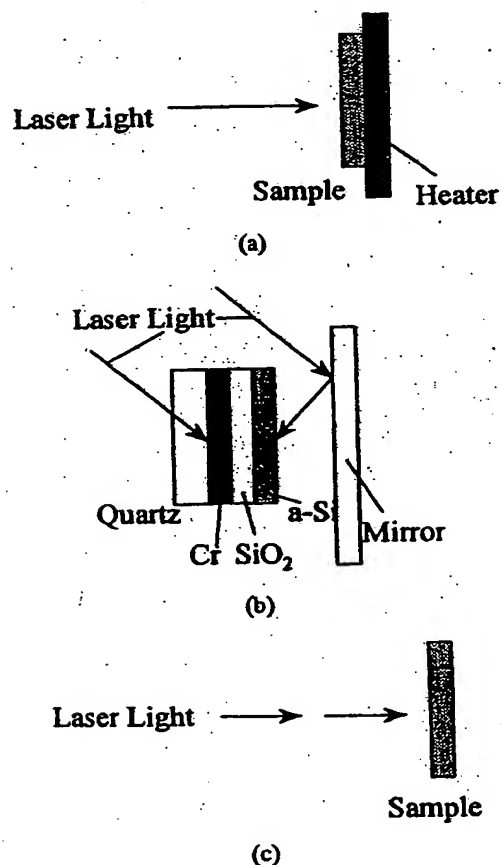


Fig. 5 Various large-grain growth technologies. (a) Substrate heating method, (b) Dual beam method, (c) Double pulse method.

に第二のパルスが Si 薄膜を照射する。第二のパルスが Si 薄膜にもたらした熱エネルギーは、基板界面付近が高温になっているために、なかなか流出しない。デュアルビーム法とダブルパルス法を組み合わせれば、熱流出をさらに抑えることが可能であって、結晶粒径は 8 μm まで拡大できる<sup>11)</sup>。

#### 4. 横方向成長法

上述の結晶化過程は、無限に広い Si 薄膜を均一に光照射した場合を想定している。実際には、照射端部が存在して、ここでは極めて異なった状況が出現する。また均一照射でも試料内に構造を作れば、均一試料とは異なった状況が出現する。

##### 4.1 横方向成長の発生機構

Fig. 6 は、極端な状況を生じさせる試料の断面構造である<sup>12)</sup>。Si 薄膜は、極薄 SiO<sub>2</sub> メンブレン上に堆積されている。エキシマレーザー照射によって完全に溶解した Si 薄膜から熱エネルギーがメンブレンに流出して、メンブレンを昇温する。メンブレンが Si 薄膜と同一温度になると、Si 膜からメンブレン方向への熱流出は停止する。以降の熱流失は、メンブレンの面に沿った熱拡散による。この横方向熱拡散の結果、横方向温度勾配が発生するから、Si 薄膜はメンブレン端から固まる。固液界面が辺部から中央部に次第に移動するので、辺部にあった結晶核が種となって横方向成長が生じる。結晶粒は、Fig. 7 に示すように、幅は 1 μm 程度と狭いが、長さは数十 μm にも達する。このように固液界面の空間的移动によって短時間内に横方向成長が引き起こされたことは、試料面に沿って固化の開始時間を変化させれば、横方向成長が生じることを意味する。そこで、試料の機械的強度を維持しながら固化開始時間を空間的に変化させるさまざまな方法が試みられている。

第一は、 $I_0$  を空間的に変化させる不均一照射法であっ

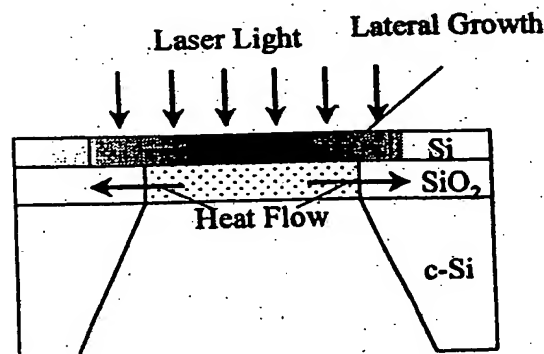


Fig. 6 Membrane structure used for first observation of ELA-induced lateral growth.

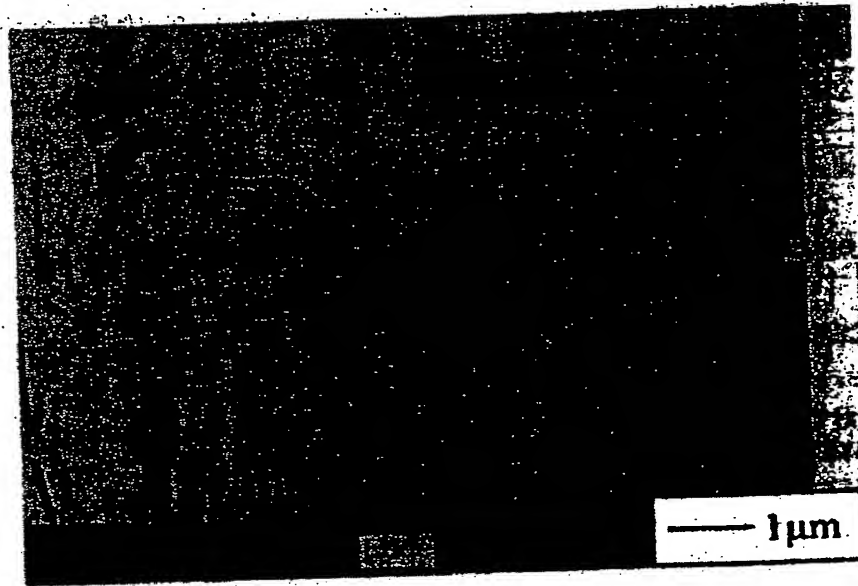


Fig. 7 TEM image for laterally grown grains on the  $\text{SiO}_2$  membrane.

て、これらはSi膜の固化が低い $I_0$ 領域から始まり、高い $I_0$ 領域では遅れることを利用する。第二は、Si膜から基板への熱流失を空間的に変化させる不均一熱拡散法である。この試料構造に工夫する方法はさらに、熱流失速度を局所的に減らす方法、と局所的に増やす方法とに大別できる。

#### 4.2 不均一照射法

ナイフエッジで整形した強いレーザー光を試料に照射すれば、非熔融領域と完全熔融領域を試料内に隣接して形成できる。Si膜に沿った熱流失のみに注目すれば（基板方向への熱流失を無視すれば）、Fig. 8 (a) に示すように、Fig. 2 (a) に示した通常の（縦方向）結晶化過程を90度回転したとみなしてよい機構で結晶が成長する。実際には、このSuper-Lateral Growth (SLG) 法<sup>13)</sup>では基板方向への熱流失が無視できない。Fig. 8 (b) に示すように、固液界面から離れた熔融領域の温度が大きく下がって、そこで結晶核の無秩序発生が起こり、これが横方向成長を停止させる。このため、横方向成長距離は短い。なお、試料の微小距離移動と横方向成長とを繰り返せば、超大面積を単結晶化することもできる<sup>14)</sup>。

無秩序核発生を抑制するには、Fig. 8 (c) に示すように、 $I_0$ を空間的に変化させるエネルギー勾配法が有効である<sup>15)</sup>。 $I_0$ を制御性よく変化させるには、レーザー光の位相を変調することが効果的である<sup>16)</sup>。Fig. 9 (a) にこの位相制御ELA (PM: Phase-modulated ELA) 法の概略を示す。表面に凹凸パターンの位相シフターを設けた石英製マスクをレーザー光が通過する際に、マスクの厚い部分を通じた光線は、薄い部分を通じた光線に比べて遅

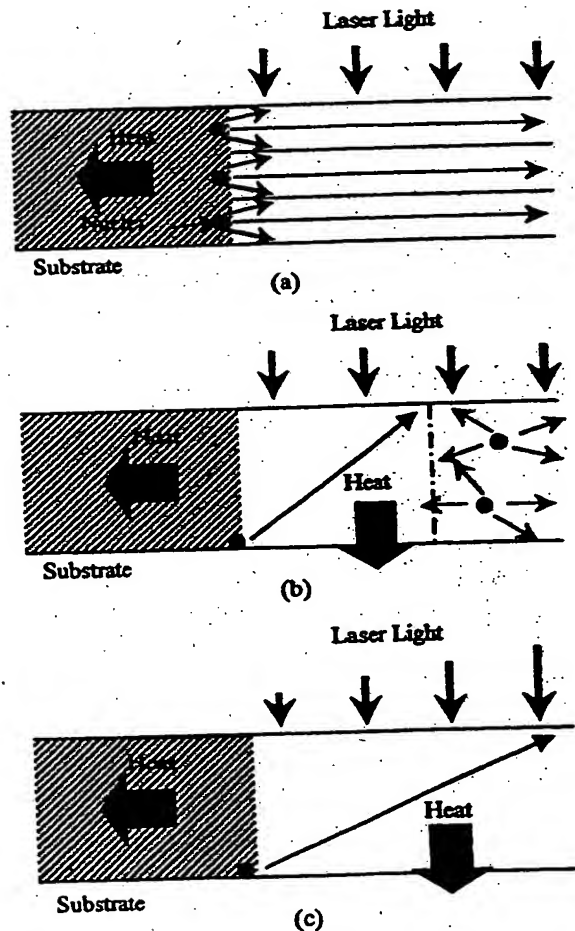


Fig. 8 Schematics of lateral grain growth. (a) Lateral growth induced by lateral heat loss, (b) Random nucleation caused by vertical heat loss, (c) Method of suppression of random nucleation (energy gradient method).



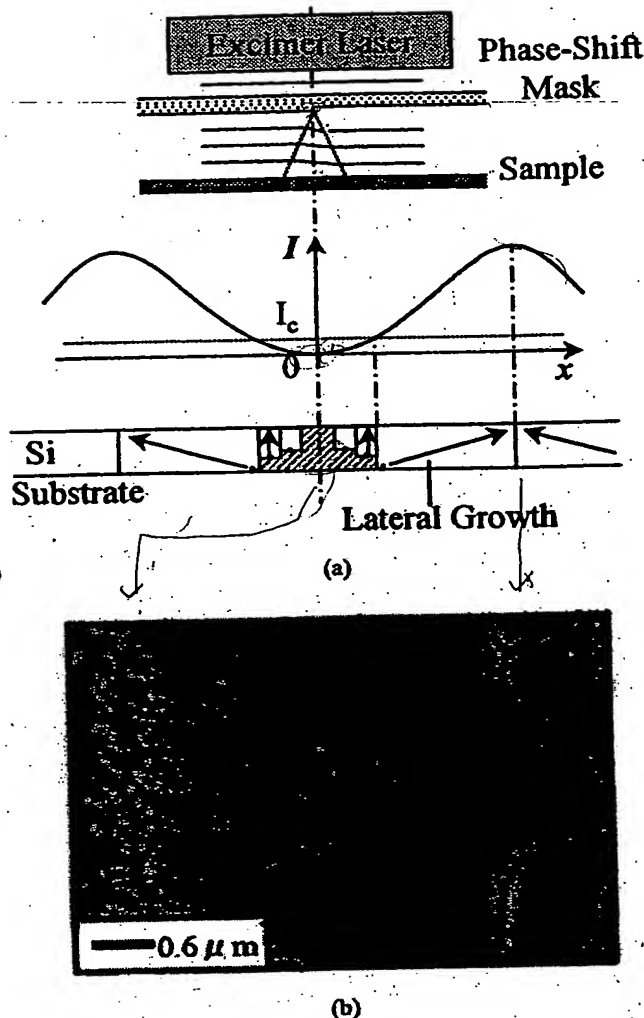


Fig. 9 Phase-modulated ELA method. (a) Schematics of experimental system, (b) SEM image for the crystallized Si film (After Secco etching).

れる。これら光線間の相互干渉の結果、試料表面では $I_c$ に空間的な変化が生じる。

Fig. 9 (b) は、PMELA 法によって結晶化した試料の表面 SEM 写真 (処理直後の試料表面は平坦であるが、エッチングによって結晶粒界を顕在化してある) である。Si 薄膜が完全に熔融する付近からより高い $I_c$ の領域に向けて、 $3.5\mu\text{m}$ 程度の長さで横方向成長が生じる。またモルフォロジーは $I_c$ のスプリアス振動に対応した振動パターンになる。

液相⇌結晶相遷移の (界面に垂直な向き) の速度 $R$ は、温度 $T$ に依存し、以下のように、 $T=T_m$  (融点) ではゼロとなる<sup>17)</sup>。

$$R = R_0 \{1 - \exp(L(T - T_m)/k_B T_m T)\}$$

ここで、 $k_B$  はボルツマン定数であって、速度定数 $R_0$ は

$100\text{ m/s}$  弱である。単位体積の Si が蓄える潜熱の変化割合  $\partial S_2 / \partial t$  は、潜熱密度を $L$ とすれば、

$$\partial S_2 / \partial t = -L \delta R$$

と表せる<sup>18)</sup>。ここで、 $\delta$  は単位体積当たりの固液界面の面積である。結晶の核がない ( $\delta=0$ ) 場合には、周囲原子による束縛が生じないから、液相から結晶相への遷移は  $T < T_m$  であっても起こらずに ( $S_2$  は変化せずに)、熔融状態のままで  $T$  がどんどん下がる (冷却状態が生じる)。

Si の温度  $T$  の変化は以下の方程式で記述できる。

$$c \partial T / \partial t = -\nabla \cdot \kappa (\nabla T) - S_1 + \partial S_2 / \partial t$$

$c$  および  $\kappa$  はそれぞれ熱容量と熱伝導率である。また、 $S_1$  は輻射の効果を表す。赤外線輻射を無視すると、 $S_1$  にはエキシマレーザ光の吸収成分のみが寄与するので、 $I_c(y)$  を試料表面に入射する光強度とし、試料の深さ方向を  $x$ 、吸収係数を  $\alpha$  とすれば、

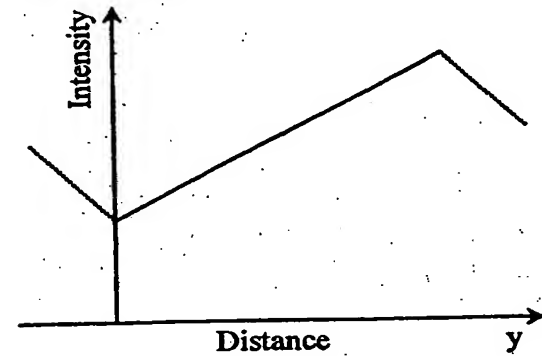
$$S_1 = \alpha I_c(y) \exp(-\alpha x)$$

となる。

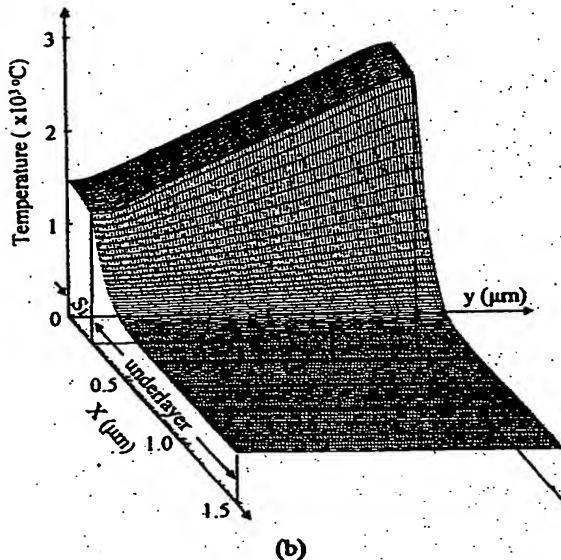
Fig. 10 (a) に示す光強度 ( $I_c(y)$ ) 分布を持ったエキシマレーザ光が試料に照射された場合について照射直後の温度分布を図 (b) に示す<sup>19)</sup>。厚み方向 ( $x$  方向) には、熱伝導率の相違のために、 $T$  は Si 膜内ではほぼ一定で、 $\text{SiO}_2$  下地内では急激に変化する。面に平行な方向 ( $y$  方向) には、急峻な光強度勾配のために、Si 膜内に強かつ均一な温度勾配ができる。最大光強度の試料右端付近では、Si は蒸発直前的高温 (約  $2900^\circ\text{C}$ ) となる。最低光強度の試料左端付近では、Si の一部は非熔融状態に残っており、これが核となって横方向に結晶が成長し始める。図 (c) に  $180\text{ ns}$  後の温度分布を固液界面 (太線) と共に示す。固液界面が表面と鋭角をなすことにより、固液界面で発生する熱は効率よく基板に放出される。このため結晶は高速で横方向に成長できる。固液界面の左側 Si 領域は固化しており、そこは  $T \approx T_m$  である。固液界面の右側近傍では、 $T < T_m$  の (過冷却の) 熔融状態にある。固液界面から  $1\mu\text{m}$  ほど右側の Si/SiO<sub>2</sub> 界面では  $T$  は最低値となって、 $T_m$  よりも  $100^\circ\text{C}$  程度低い。さらに右側領域では、 $T$  は直線的に上昇する。しかし高熱伝導率の Si 内を横方向に流れる熱流のために、また、下地への熱拡散量が Si 内温度にほぼ比例して増すために、温度勾配はレーザ照射直後のそれに比べて弱い。

Fig. 11 に Si/SiO<sub>2</sub> 界面の温度分布を示す。それぞれの固液界面の位置を ↓ 印で示した。時間の経過とともに、固液界面は右に移動し、最低温度の領域も右に移動する。熔融 Si 内の温度勾配は、時間とともに小さくなって、光強度に勾配を設けた効果が減少する。時間が  $300$

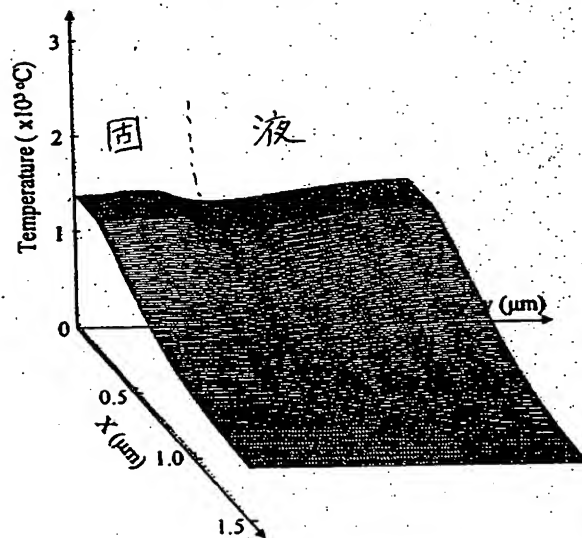




(a)



(b)



(c)

Fig. 10 Computer results of grain growth for the energy gradient method. (a) Light intensity distribution, (b) Temperature distribution just after the light irradiation, (c) Temperature distribution at 180 ns after the light irradiation.

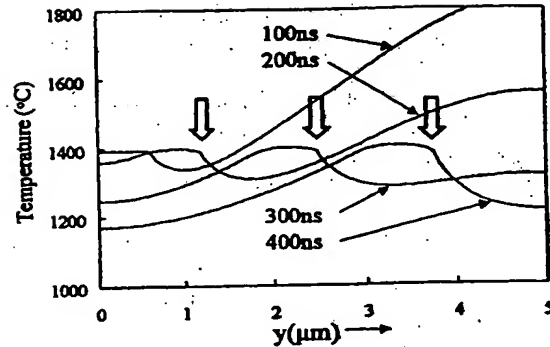


Fig. 11 Computer results on the temperature profile at the Si/underlayer interface.

ns程度経過すると、右側溶融領域の温度が1200℃を下回るので、核発生がおこる（この効果は計算に考慮されていない）。左側から横方向に成長してきた結晶粒は、この核から成長した結晶粒と衝突して、成長を停止すると考えられる。

横方向成長距離は成長速度と成長可能時間（固化開始時間差）との積で与えられる。成長速度には上限（100 m/s弱が予想されている）があるので、成長距離の飛躍的増加には固化開始時間差の拡大、即ち熱流失速度の低減が必要である。このためには基板を多孔質にする等の工夫により、基板への過渡的な熱流失量を小さくすることが有効である<sup>19)</sup>。

応用の観点からは、大面積の結晶粒を試料全面形成することが望ましい。しかも、これを1回の光照射で実現することが重要である。高密度に結晶粒を作るには、位相シフターのピッチを狭める必要があるが、これを単純に狭めたのでは、照射密度分布に潜んでいるスプリース振動が重畳して、大結晶粒を成長できない。スプリース振動を押さえるには、レーザー光を適度な可干渉性に保つ必要<sup>20)</sup>があり、位相シフトマスクの前面に拡散板を設けることが有効である。

#### 4.3 不均一熱拡散法

Fig. 12に不均一熱拡散状態を実現する試料断面構造を示す。図(a)では、耐熱性のある光吸収層上にSi薄膜を堆積し、それを島状に加工する<sup>21)</sup>。このP<sup>2</sup>ELA (pre-patterned ELA) 法では、Si薄膜で覆われていない部分においてレーザー光が光吸収層を直射し、そこを超高温に加熱する。光吸収層内部における熱拡散のために、Si島の周辺部では中央部に比べて熱流失が減り、その結果、中央部から周辺部に向けて固化開始時刻が遅れて、この向きに横方向成長が生じる。図(b)では均一なSi上に小さな光シールドを設ける<sup>22)</sup>。このCN-ELA法 (Controlled Nucleation) 法では、均一照射によって溶融した

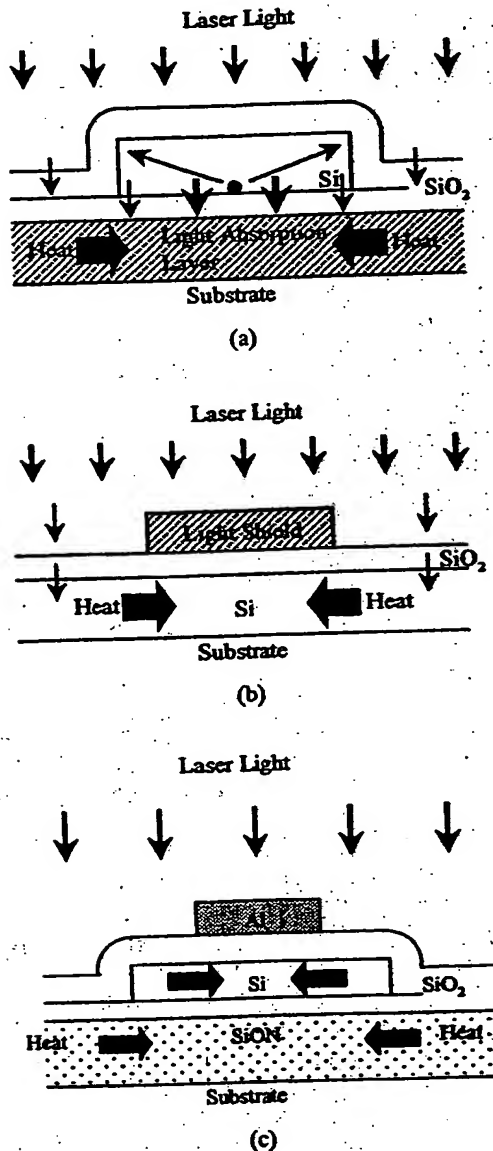


Fig. 12 Sample structure for non-uniform heat loss (Advanced P²ELA method). (a) Reduction of heat removal rate by elevating the underlayer temperature (P²ELA), (b) Acceleration of heat removal rate by reducing the temperature (CN-ELA), (c) Combined method (advanced P²ELA).

外部 Si 薄膜からの光シールド下の Si 薄膜に熱が流入する。光シールドの中央部分に熱拡散による急峻な温度勾配が生じるので、核発生位置を微小領域に制御できる。そして温度勾配のために、この結晶核から横方向に成長する。図 (c) はこれらを組み合わせた構造で、横方向成長距離はさらに増加する。

Fig. 13 に Si 膜内の温度分布の計算結果を示す。計算では簡単のために、潜熱の効果を無視している。均一光

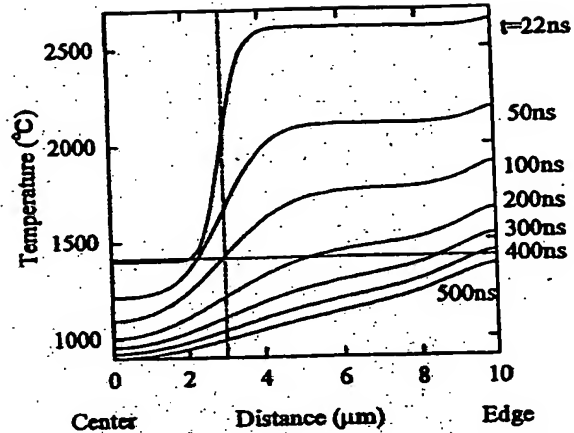


Fig. 13 Time-dependent temperature profiles for the advanced P²ELA.

で照射すると、光シールド下の Si 領域に向けて周囲から熱が拡散する。この結果、光シールド中心部直下から横方向結晶成長が生じる。横方向成長の距離は Si 内の横方向熱拡散距離で決まり、効果は極短時間に限られるので、2 μm 程度となる。Si 薄膜で覆われていない部分ではレーザー光が光吸収層を直射し、そこを超高温に 3000 °C 程度の超高温に加熱する。光吸収層内部における熱拡散のために、Si 膜の周辺部では熱流失が減る。この結果、横方向結晶成長が引き継がれる。光吸収層に用いた SiON 膜の熱拡散係数は小さいが、温度が融点に比べて極めて高いので、拡散の効果は比較的長時間続く。この結果、横方向成長距離は 5 μm 程度になる。そして 2 つの効果と同時に利用すれば、横方向成長距離は和以上に増す。Fig. 14 に示す実験結果のように、直径が 20 μm 程度の単結晶粒が成長することがある。

## 5. デバイス応用

エキシマレーザーで形成した大結晶粒 Si 薄膜を用いた TFT<sup>20-22)</sup> が試作・評価され、移動度は数百 cm<sup>2</sup>/Vs と a-SiTFT より 4 桁近く、ULSI に用いられている Si 単結晶内のトランジスタに匹敵することが実証された。しかし、ULSI 用トランジスタに比べてもれ電流はまだ多い、オン状態とオフ状態の遷移が緩慢である、その遷移電圧(しきい電圧)が大きく変動する、などの問題点がある。これらの問題点は、Si の結晶性、絶縁膜および界面の物性にまだ問題が残されていることを暗示している。今後、ELA 法だけではなく、良質の絶縁膜の低温形成技術や半導体/絶縁体界面の改質技術などの開発が必要である。

大結晶粒の Si 薄膜は太陽電池にも応用できる。Si 太陽電池が高い効率を達成するための第 1 の条件は、活性 Si 膜厚が数 μm 以上であって、太陽光を有効に吸収・利

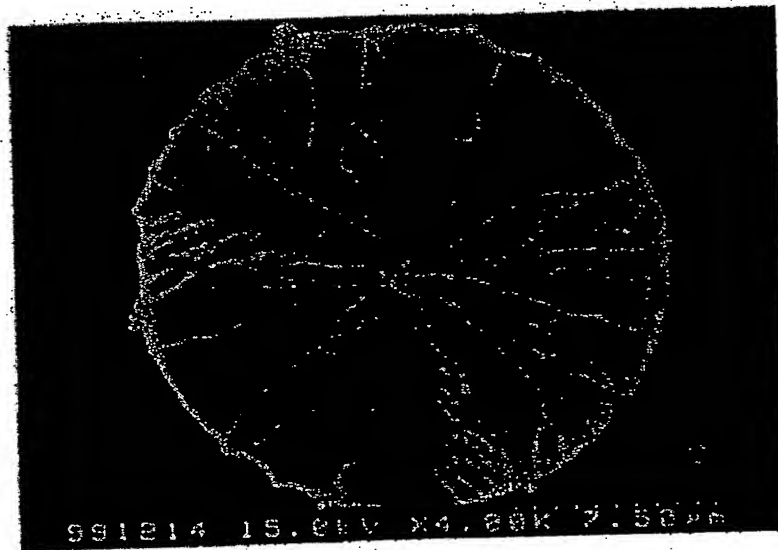


Fig. 14 SEM photograph of the Si film crystallized by the advanced PELA.

用できることである。第2の条件は、結晶粒径が膜厚に比べて十分に大きくて、活性領域で発生したキャリアが粒界で再結合により消滅することがないことである。そこで、エキシマレーザで大粒径のSi薄膜を形成して、これを種結晶薄膜に用いて大結晶粒径の活性Si厚膜をエピタキシャル成長する構造<sup>20)</sup>が提案されている。

## 6. む す び

ガラス、プラスチック或いは石英の基板上に高品質結晶性Si薄膜を形成する技術は、次世代ディスプレイの鍵を握っている。ELA法は、低温、大面積、極短時間処理という他の類似手法の追随を許さない特徴を有しており、最も有望な方法と考えられる。この方法では、固化開始時間を空間的に制御すれば横方向成長も可能であって、デバイス寸法より大きな結晶粒を形成できる。この横方向成長技術は次世代ディスプレイのキープロセスとして認知されつつある。また、太陽電池への応用も可能性を有している。まだ多くの問題点を抱えているが、計り知れぬ可能性を秘めていると言えよう。

## 文 献

- 1) M.W. Geis 他 : Appl. Phys. Lett. 35, 71 (1979).
- 2) 古川静二郎 : “SOI 構造形成技術” (産業図書, 1987).

- 3) P.G. LeComber 他 : Electron. Lett. 15, 179 (1979).
- 4) R.C. Chittick 他 : J. Electrochem. Soc. 116, 77 (1969).
- 5) N.G. Basov : IEEE J. Quantum Electron. QE-2, 354 (1966).
- 6) T. Sameshima 他 : IEEE Electron Devices Lett. 7, 276 (1986).
- 7) J.S. Im 他 : Appl. Phys. Lett. 63, 1969 (1993).
- 8) H. Kuriyama 他 : Jpn. J. Appl. Phys. 32, 6190 (1993).
- 9) K. Shimizu 他 : IEEE Trans. ED, 40, 112 (21993).
- 10) R. Ishihara 他 : Jpn. J. Appl. Phys. 34, 3976 (1995).
- 11) R. Ishihara 他 : Electron. Lett. 31, 1956 (1995).
- 12) D.H. Choi 他 : Jpn. J. Appl. Phys. 31, 4545 (1992).
- 13) J.S. Im 他 : Material Research Bulletin 3, 39 (1996).
- 14) R.S. Sposil 他 : Material Research Society Proceeding 452, 953 (1997).
- 15) K. Ishikawa 他 : Jpn. J. Appl. Phys. 37, 731 (1998).
- 16) C.H. Oh 他 : Jpn. J. Appl. Phys. 37, L 492 (1998).
- 17) K.A. Jackson 他 : Canadian J. Phys. 34, 473 (1956).
- 18) W.C. Yeh 他 : Jpn. J. Appl. Phys., 印刷中.
- 19) W.C. Yeh 他 : European PVSEC (2000) 発表予定.
- 20) C.H. Oh 他 : Appl. Surf. Sci. 154-155, 105 (2000).
- 21) M. Ozawa 他 : AMLCD 99, 93 (1999).
- 22) M. Nakata 他 : 2000 MRS Spring Meet. (2000), 発表予定.
- 23) K. Ishihara 他 : Jpn. J. Appl. Phys. 36, 6167 (1997).
- 24) R.S. Sposil 他 : Appl. Phys. Lett. 69, 2864 (1996).
- 25) C.H. Oh 他 : AMLCD 99, 255 (1999).
- 26) W.C. Yeh 他 : Jpn. J. Appl. Phys. 38, L 112 (1999).